

# 特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告 (特許協力条約第二章)

(法第 12 条、法施行規則第 56 条)

[PCT36 条及び PCT 規則 70]

REC'D 10 MAR 2006

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 PCT0438ND	今後の手続きについては、様式 PCT/IPEA/416 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2005/001117	国際出願日 (日.月.年) 27.01.2005	優先日 (日.月.年) 30.01.2004
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. C08J9/28 (2006.01), C08L27/16 (2006.01)		
出願人 (氏名又は名称) 日東電工株式会社		

<p>1. この報告書は、PCT35 条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。 法施行規則第 57 条 (PCT36 条) の規定に従い送付する。</p> <p>2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。</p> <p>3. この報告には次の附属物件も添付されている。</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> 附属書類は全部で 5 ページである。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙 (PCT 規則 70.16 及び実施細則第 607 号参照)</p> <p><input type="checkbox"/> 第 I 欄 4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙</p> <p>b. <input type="checkbox"/> 電子媒体は全部で (電子媒体の種類、数を示す)。 配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第 802 号参照)</p>	
<p>4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 第 I 欄 国際予備審査報告の基礎</p> <p><input type="checkbox"/> 第 II 欄 優先権</p> <p><input type="checkbox"/> 第 III 欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成</p> <p><input type="checkbox"/> 第 IV 欄 発明の単一性の欠如</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 第 V 欄 PCT35 条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明</p> <p><input type="checkbox"/> 第 VI 欄 ある種の引用文献</p> <p><input type="checkbox"/> 第 VII 欄 国際出願の不備</p> <p><input type="checkbox"/> 第 VIII 欄 国際出願に対する意見</p>	

国際予備審査の請求書を受理した日 29.11.2005	国際予備審査報告を作成した日 23.02.2006	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 内田 靖恵	4 J 9553
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

様式 PCT/IPEA/409 (表紙) (2005 年 4 月)

## 第I欄 報告の基礎

1. 言語に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。

- ☒ 出願時の言語による国際出願  
☐ 出願時の言語から次の目的のための言語である \_\_\_\_\_ 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文  
☐ 国際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b))  
☐ 国際公開 (PCT規則12.4(a))  
☐ 国際予備審査 (PCT規則55.2(a)又は55.3(a))

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 1, 4-12 \_\_\_\_\_ ページ、出願時に提出されたもの

第 2, 2/1, 3, 3/1 \_\_\_\_\_ ページ\*, 29.11.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの

第 \_\_\_\_\_ ページ\*, \_\_\_\_\_ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 2, 4 \_\_\_\_\_ 項、出願時に提出されたもの

第 \_\_\_\_\_ 項\*, PCT19条の規定に基づき補正されたもの

第 1, 3 \_\_\_\_\_ 項\*, 29.11.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの

第 \_\_\_\_\_ 項\*, \_\_\_\_\_ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 図面

第 1-4 \_\_\_\_\_ ページ/図、出願時に提出されたもの

第 \_\_\_\_\_ ページ/図\*, \_\_\_\_\_ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

第 \_\_\_\_\_ ページ/図\*, \_\_\_\_\_ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☐ 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図  
☐ 配列表(具体的に記載すること) \_\_\_\_\_  
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) \_\_\_\_\_

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図  
☐ 配列表(具体的に記載すること) \_\_\_\_\_  
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) \_\_\_\_\_

\* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。

第Ⅴ欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、  
それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1 - 4	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1 - 4	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1 - 4	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則 70.7)

文献1 : JP 2004-9012 A (旭化成株式会社)  
2004.01.15, 特許請求の範囲, 【0008】～【0012】,  
【0017】～【0019】

請求の範囲1～4に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に記載されておらず、当業者にとって自明でもないから、新規性、進歩性を有する。

[0006] しかしながら、この方法では球状結晶の発生を抑制し、網目構造を形成するためにあえて低温で溶融・混練りしているため、溶融粘度が高くなり、押し出し機によっては粘度を下げるためにポリマー濃度を下げる必要が生じたり、多孔質膜構造の形態が溶融温度に対し敏感に影響されるため、温度管理精度が高度に要求される。

[0007] 一方、P V D Fのような疎水性ポリマーは、親水性が低いため、これを分離膜として用いた場合、原水中に含まれる微細な粒子、タンパク質などの固形物質が膜面に付着しやすく、かつ付着した汚れが取れにくいという問題があった。このためP V D F多孔質膜を親水化する方法も提案されており、P V D F多孔質膜を溶剤で湿潤化した後、ポリビニルピロリドンと重合開始剤とを含む溶液に接触させて加熱し、ポリビニルピロリドンを架橋させる方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。しかし、このような親水性物質の架橋や重合を伴う方法では、工程が複雑化し、コスト的に不利となるなどの問題もある。

特許文献1：特開平11-319522号公報

特許文献2：特開平11-302438号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、本発明の目的は、冷却前の温度制御を厳密に行わなくても、十分な機械的強度や透過性能が得られる微細構造を有し、しかも親水性が改善されたポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得ることができる製造方法、並びにその方法で得られる多孔質膜を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質膜の親水化処理と微細構造の制御について鋭意研究したところ、熱誘起相分離法で製膜する際の製膜原液に有機化クレイを分散させることで、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明の多孔質膜の製造方法は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を貧溶媒に加熱溶解させた170℃以上の製膜原液を、冷却により相分離させてポリフ

ッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得る多孔質膜の製造方法において、前記製膜原液には、ポリフッ化ビニリ

デン系樹脂 100 重量部に対して、親水性化合物で有機化された有機化クレイ 1 ～ 25 重量部が分散していることを特徴とする。

[0011] 熱誘起相分離法における多孔質膜の構造の制御は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の場合、不定形な樹脂相が網目状に繋がった構造にするためには、WO 99 / 4 7 5 9 3 号公報に記載のように、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の熔融温度を厳密にコントロールする必要がある。通常この温度は完全均一熔融温度より少し低いところに設定され、冷却に伴う結晶成長過程において、結晶が必要以上に粗大化しないように、特定の範囲の低い温度で熔融することで樹脂相が三次元に繋がった微細構造が形成される現象が起きていると考えられる。本発明では、溶解した製膜原液中に均一に有機化クレイを分散させることで、任意な熔融温度からの冷却により、不定形な樹脂相が三次元的に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造の形成が可能となった。この微細構造によると、連続する空隙と連続する樹脂相によって、十分な機械的強度や透過性能が得られ、しかも親水性化合物で有機化された有機化クレイを用いることで、親水性が改善されたポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得ることができる。

[0012] 前記製膜原液の冷却前の温度が、170℃以上でポリフッ化ビニリデン系樹脂の熱分解温度未満であることが好ましい。この温度範囲であると、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が均一相として溶解し易く、樹脂相又は樹脂濃厚相が多孔質膜の微細構造の制御に影響を与えにくくなり、有機化クレイによる微細構造の制御をより高精度に行うことができるようになる。

[0013] 一方、本発明の多孔質膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂 100 重量部に対して親水性化合物で有機化された有機化クレイ 1 ～ 25 重量部が分散してなる多孔質膜であって、不定形な樹脂相が三次元的に網目状に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造が、170℃以上の製膜原液を冷却により相分離させる熱誘起相分離法によって、形成されていることを特徴とする。

[0014] ポリフッ化ビニリデン系樹脂に有機化クレイをナノ分散させるべく、湿式製膜法（非溶媒誘起相分離法）で多孔質膜を製膜すると、球形に近い空隙が三次元的に連続するスポンジ構造、又は指状のマクロポイドを有するフィンガーポイド構

造などの微細構造が形成され、さらに膜表面付近と膜内部とで孔径が著しく異なったりする。このた

## 請求の範囲

〔1〕(補正後) ポリフッ化ビニリデン系樹脂を貧溶媒に加熱溶解させた170℃以上の製膜原液を、冷却により相分離させてポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得る多孔質膜の製造方法において、

前記製膜原液には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、親水性化合物で有機化された有機化クレイ1～25重量部が分散していることを特徴とする多孔質膜の製造方法。

〔2〕前記製膜原液の冷却前の温度が、170℃以上でポリフッ化ビニリデン系樹脂の熱分解温度未満である請求項1記載の多孔質膜の製造方法。

〔3〕(補正後) ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して親水性化合物で有機化された有機化クレイ1～25重量部が分散してなる多孔質膜であって、不定形な樹脂相が三次元的に網目状に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造が、170℃以上の製膜原液を冷却により相分離させる熱誘起相分離法によって、形成されている多孔質膜。

〔4〕前記有機化クレイが無機層状珪酸塩をアルキレンオキシド化合物で有機化したものである請求項3に記載の多孔質膜。